

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) PATENT DISCLOSURE BULLETIN (A)

(11) Patent Application Disclosure No.: Patent Disclosure  
9-169538 (1997)

(43) Disclosure Date: June 30, 1997

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> Identification Symbol

C 03 C 3/091

G 02 F 1/1333 500

G 09 F 9/30 316

Patent Office Assigned Number F1 Technology Display Place

C 03 C 3/091

G 02 F 1/1333 500

G 09 F 9/30 316D

Search Request: Not yet made

Number of Claim: 9

OL

(Total page: 5)

(21) Patent Application No.: 7-311019 (1995)

(22) Application Date: November 29, 1995

(31) Priority Claim No.: Patent Application 6-296522 (1994)

(32) Priority Date: November 30, 1994

(33) Priority Claiming Country: Japan (JP)

(31) Priority Claim No.: Patent Application 7-273235 (1995)

(32) Priority Date: October 20, 1995

(33) Priority Claiming Country: Japan (JP)

(71) Applicant: 000000044

Asahi Glass K K

1-2, 2-chome, Marunouchi,

Chiyoda-ku, Tokyo

(72) Inventor: M. Nishizawa  
c/o Research Center, Asahi K K  
1150 Hazawa-cho, Kanagawa-ku,  
Yokohama City, Kanagawa-ken

(72) Inventor: Y . Nakao  
c/o Research Center, Asahi K K  
1150 Hazawa-cho, Kanagawa-ku,  
Yokohama City, Kanagawa-ken

(74) Agent: Attorney K. Izumina

(53) [Subject of Invention]

Non-alkali glass and liquid crystal display

(57) [Summary]

[Task]

The objective is to obtain a non-alkali glass which possesses strain point  $\geq 640^{\circ}\text{C}$ , thermal expansion coefficient  $30\text{--}45 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  and would not become cloudy by BHF and is also superior in acid durability.

[The Means for Achieving the Task]

It is composed of, expressed in mol %:  $\text{SiO}_2$ : 60-72,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 5-16,  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 5-less than 10,  $\text{MgO}$ : 0-6,  $\text{CaO}$ : 0-2.5,  $\text{SrO}$ : 1-9,  $\text{BaO}$ : 1-5.

[Scope of the Patent Claim]

[Claim Item 1] A non-alkali glass which is essentially composed of, expressed in mol %:  $\text{SiO}_2$ : 60-72%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 5-16%,  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 5-less than 10%,  $\text{MgO}$ : 0-6%,  $\text{CaO}$ : 0-2.5%,  $\text{SrO}$ : 1-9%,  $\text{BaO}$ : 1-5%,  $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ : 7-18%.

[Claim Item 2] In the non-alkali glass described in Claim Item 1, it contains essentially no phosphorus.

[Claim Item 3] In the non-alkali glass described in Claim Item 1 and 2, it contains essentially no  $\text{PbO}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

[Claim Item 4] In the non-alkali glass described in any one of Claim Item 1 through 3, the strain point is higher than  $640^\circ\text{C}$ .

[Claim Item 5] In the non-alkali glass described in any one of Claim Item 1 through 4, the thermal expansion coefficient is  $30\text{--}45 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ .

[Claim Item 6] In the non-alkali glass described in any one of Claim Item 1 through 5, it is essentially composed of, expressed in mol %:  $\text{SiO}_2$ : 66-70%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 9-14%,  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 6-9%,  $\text{MgO}$ : 1-5%,  $\text{SrO}$ : 2-8%,  $\text{BaO}$ : 1-5%,  $\text{MgO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ : 9-16%, and it contains essentially no phosphorus and  $\text{CaO}$ .

[Claim Item 7] In the non-alkali glass described in any one of Claim Item 1 through 6, the strain point is higher than  $650^\circ\text{C}$ .

[Claim Item 8] In the non-alkali glass describe in any one of Claim Item 1 through 7, the thermal expansion coefficient is  $30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}\text{--}40 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ .

[Claim Item 9] A liquid crystal display panel in which the non-alkali glass described in any one of Claim Item 1 through 8 is used at least for one side substrate of the one pair of

substrates forming the cell.

[Detailed Explanation of the Invention]

[0001]

[Technical Fields belonging to the Invention] The present invention is related to a non-alkali glass which is suitable as the substrate glass for various displays or photomasks; and the glass contains essentially no alkali metal oxide and can be formed by the float process. The present invention is also related to the liquid crystal display panel utilizing this glass.

[0002]

[Conventional Technology] Hitherto, for the substrate glass to be used for various displays, especially those formed with metal or oxide thin film, etc. on the surface; the properties below are required.

[0003] (1) When it contains alkali metal oxide, the alkali metal ions would diffuse into the thin film to degrade the film property; thus it should contain essentially no alkali ions.

(2) In the thin film forming process, it would be exposed to high temperature. Therefore, for suppressing the glass deformation and the shrinkage accompanying the glass structure stabilization to a minimal, it should possess a high strain point.

(3) It should possess a sufficient chemical durabilities against the various chemicals to be used in the semiconductor forming. Especially, it should possess durability against hydrofluoric acid (for etching  $\text{SiO}_x$  and or  $\text{SiN}_x$ ), the buffered

hydrofluoric acid (BHF) composed of ammonium fluoride as major component.

(4) It should contain no internal and surface defects (bubble, stria, inclusion, pit, scratch, etc.).

[0004] Hitherto, as the substrate glass for various displays and/or photomasks, Corning Code 7059 has been widely used. However, this glass as display had the insufficient points shown below.

[0005] (1) Since its strain point is low,  $593^{\circ}\text{C}$ , for lowering the glass shrinkage during the display production process, a preheat treatment has to be performed before the production process.

(2) The extracted amount by hydrochloric acid, etc. used in the etching of metal electrodes and/or transparent conductive films (ITO, etc.) is large; this could cause difficulty in the display preparation since the extracted materials can recrystallize during the display preparation process.

[0006] In addition to the aforementioned requirements, in recent years, accompanying the larger size of display, two more new requirements listed below are being demanded.

[0007] (1) The density of the aforementioned Code 7059 is  $2.76 \text{ g/cc}$ . For achieving further lighter weight, it is necessary to achieve one with smaller density.

(2) The thermal expansion coefficient of the aforementioned Code 7059 is  $46 \times 10^{-7}$ . For raising the temperature rising rate during the display production to enhance the production efficiency, it is necessary to achieve one with smaller thermal

expansion coefficient.

[0008] Relative to  $B_2O_3$ , the one containing  $B_2O_3$  at 20--23 cation % has been revealed in Patent Disclosure 1-160844 (1989). However, it is high in  $B_2O_3$  amount and the strain point is not sufficiently high. In Patent Disclosure 61-281041 (1986), Patent Disclosure 4-175242 (1992) and Patent Disclosure 4-325435 (1992), those containing  $B_2O_3$  in the amounts of 0.1--4 wt%, 0.1--5 mol% and 0--3 wt%, respectively have been revealed. However, the  $B_2O_3$  amount is small and the durability against BHF is not sufficient.

[0009] Relative to BaO, in Patent Disclosure 4-325434 (1992), Patent Disclosure 63-74935 (1988) and Patent Disclosure 59-169953 (1984), those containing BaO in the amounts of 10--20 wt%, 10-22 wt% and 15-40 wt%, respectively, have been revealed. However, the BaO amount is high and their thermal expansion coefficient is large.

[0010] Relative to MgO, in Patent Disclosure 61-132536 (1986), Patent Disclosure 59-116147 (1984) and Patent Disclosure 60-71540 (1985), and Patent Disclosure 60-42246 (1985), those containing MgO in the amounts of 6.5--12 wt%, 5-15 wt%, 5-17 wt%, and 10-25 mol%, respectively, have been revealed. However, glasses containing high MgO tend to cause phase separation.

[0011] Relative to CaO, in Patent Disclosure 63-176332 (19788), Patent Disclosure 58-32038 (1983), Patent Disclosure 2-133334 (1990), Patent Disclosure 3-174336 (1991), Patent Disclosure 6-40739 (1994) and Patent Disclosure 5-201744 (1993), those containing CaO in the amount of 11-25 wt%, CaO 7-20 mol%, CaO

8-15 wt%, CaO 7-12 wt%, CaO 10-12 wt% and CaO more than 18 cation%, respectively, have been revealed. However, since they contain CaO in larger amount, there is a tendency that the thermal expansion would become larger.

[0012] Relative to  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , in Patent Disclosure 61-236631 (1986), a glass containing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the amount of 22.5--35 wt% has been revealed. However, a large amount of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  would be dissolved into the hydrochloric acid, etc. solutions (during the process).

[0013] Relative to  $\text{P}_2\text{O}_5$ , in Patent Disclosure 61-261232 (1986), a glass containing  $\text{P}_2\text{O}_5$  have been revealed. However, it would degrade the semiconductor property of the thin film; thus this is not desirable.

[0014]

[The Problem to be Solved by the Invention] And a glass which possesses strain point of higher than  $640^\circ\text{C}$  (Translator' note: Bold parts was not printed in the Japanese text: an obvious error), thermal expansion coefficient of  $30\text{--}45 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  above  $640^\circ\text{C}$  could be the strain point due to misprinting) and density of below 2.70 g/cc is revealed in Patent Disclosure 6-263473 (1994). However, when this glass is prepared by the normal batching preparation, melting and forming method and applied for high precision polysilicon type TFT, in some cases a sufficiently good performance of transistor could not be obtained.

[0015] The objective of the present invention is to solve the aforementioned shortcoming and to provide a non-alkali glass



which possesses strain point  $\geq 640^{\circ}\text{C}$ , smaller thermal expansion coefficient and density and would not become cloudy by BHF; it is also superior in acid durability and easier in melting & forming; and it can be formed by float forming method.

[0016]

[The Means Used to Solve the Problem] The present invention is a non-alkali glass which is essentially composed of, expressed in mol %:  $\text{SiO}_2$ : 60-72%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 5-16%,  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 5-less than 10%,  $\text{MgO}$ : 0-6%,  $\text{CaO}$ : 0-2.5%,  $\text{SrO}$ : 1-9%,  $\text{BaO}$ : 1-5% and  $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ : 7-18%.

[0017]

[Form of Implementation of the Invention] The non-alkali glass of the present invention contains essentially no alkali metal oxide (for example  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , etc.). In concrete term, the total of the alkali metal oxides is set to be less than 0.5 wt%, preferably below 0.2 wt%.

[0018] Next the reasons for limiting the composition ranges for each component as above are illustrated.

[0019] When the content of  $\text{SiO}_2$  is less than 60 mol%, the strain point cannot be raised sufficiently, the chemical durability would be degraded and the thermal expansion coefficient would be increased. When it is more than 72 mol%, the meltability would be lowered and the devitrification temperature would rise. The preferable range is 66 to 70 mol%.

[0020]  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suppresses the phase separation of the glass, lowers the thermal expansion and raises the strain point. When its content is less than 5 mol%, these effects would not be

achieved and when it exceeds 16 mol%, the glass meltability would become poor. The preferable range is 9 to 14 mol%.

[0021]  $B_2O_3$  prevents the occurrence of cloudy appearance by BHF and can achieve lowering of the thermal expansion coefficient and the density without raising the viscosity at high high temperature (range). When its content is less than 5 mol%, the BHF (durability) would be degraded and when it is more than 10 mol%, the acid durability would become poor. The preferable range is 6 to 9 mol%.

[0022] MgO is not an essential component. However, of the alkaline earth metal oxides, MgO can be included to lower the thermal expansion coefficient without lowering the strain point. When its content exceeds 6 mol%, clouding by BHF and/or glass phase separation would easily occur. The preferable range is 1 to 5 mol%.

[0023] CaO is not an essential component. However, its inclusion would improve the meltability of the glass. When its content exceeds 2.5 mol%, there would be an worry of degrading the property (performance) of high precision polysilicon TFT.

[0024] In recent years, against the amorphous silicon type TFT already commercialized as liquid crystal display device, the polysilicon type TFT had been proposed and is being employed. In the polysilicon type TFT, there are advantages that (1) easy moving level of transistor can be raised so that the control time per 1 picture element would not be too short, and the LCD can be made in higher precision (2) to the circumference of the picture face, the IC for driving can be mounted. On the other

hand, during the production process, a stronger heat-treatment (for example, 500--600°C x several hours) would become necessary. At this high temperature, the impurities in the glass would diffuse into TFT to increase the leak current; this would degrade the TFT performance and there would be worry that high precision TFT preparation would become difficult.

[0025] Among this kind of impurities, the most problematic one is the phosphorus in the lime stone used as CaO raw material. Therefore, it is desirable that phosphorous is essentially not contained in the non-alkali glass of the present invention. For decreasing the phosphorus in the glass, a high purity raw material lower in phosphorus impurity can be considered; however, this is disadvantageous in cost.

[0026] In the present invention, the CaO content was set to be less than 2.5 mol%; as a result, without degrading the TFT performance, a glass substrate possessing superior property for liquid crystal display panel can be obtained. The preferable range of CaO is below 1.5 mol%; it is even better if it is essentially not contained.

[0027] SrO suppresses the phase separation of the glass. Since it is a relatively useful component against the clouding by BHF, it is contained for more than 1 mol%. When its content exceeds 9 mol%, the thermal expansion coefficient would increase. The preferable range is from 2 to 8 mol%.

[0028] BaO suppresses the phase separation of the glass and is effective in enhancing the meltability and suppressing the devitrification temperature. Therefore, it is considered to be

essential in the present invention. When it exceeds 5 mol%, the thermal expansion coefficient would increase and the acid resistance, etc. chemical durabilities would be degraded.

[0029] Relative to  $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ , when their total amount is less than 7 mol%, the melting would become difficult. When it exceeds 18 mol%, the density would become large. The preferable range is 9 to 16 mol%.

[0030] In the present invention, since there is a worry that phosphorus could degrade the TFT performance, it is preferable that it essentially contains no phosphorus.

[0031] In addition to the aforementioned components, for improving the meltability and clarity of the glass, and for improving forming,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SO}_3$ , F, Cl can be added to the glass of the present invention for a total amount of less than 5 mol%.

[0032] And if  $\text{PbO}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  are included, the treatment steps of the glass cullet would increase; therefore, excepting those unavoidable contaminants, it is preferable not to contain them.

[0033] Accordingly, the more desirable glass compositions of the present invention is essentially composed of, expressed in mol %:  $\text{SiO}_2$ : 66-70%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 9-14%,  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 6-9%,  $\text{MgO}$ : 1-5%,  $\text{SrO}$ : 2-8%,  $\text{BaO}$ : 1-5%,  $\text{MgO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ : 9-16%, and it contains essentially no phosphorus and  $\text{CaO}$ .

[0034] The glass of the present invention is that preferably the strain point is higher than  $640^\circ\text{C}$ ; even better to be more than  $650^\circ\text{C}$ . And preferably the thermal expansion coefficient is  $30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ -- $45 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ; even better to be  $30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ -- $40 \times$

$10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ . Furthermore, preferably, the density is below  $2.7 \text{ g/cc}$ ; even better to be below  $2.65 \text{ g/cc}$ .

[0035] The glass of the present invention can be manufactured by the following method. Namely, the raw materials of each component normally employed are mixed and this is continuously thrown into the melting furnace and melted by heating to  $1500\text{--}1600^{\circ}\text{C}$ . The molten glass is formed to a prescribed plate thickness by the float method; it is gradually cooled and then cut.

[0036]

[Implementation Example] Raw materials for each component are mixed to become the targeted compositions and melted at temperature of  $1500\text{--}1600^{\circ}\text{C}$  using a platinum crucible. In the melting, a platinum stirrer was used for agitation to homogenize the glass. Next, the molten glass was flowed out and formed to a plate shape and then gradually cooled.

[0037] In Table 1 and 2, the obtained glass compositions, thermal expansion coefficients, high temperature viscosities, devitrification temperatures, strain points, densities, acid durabilities, BHF durabilities, and leak currents (TFT performance) are shown. Examples 1--10 are implementation examples; Examples 11--13 are comparison examples.

[0038] The thermal expansion coefficient is shown by unit:  $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ; the high temperature viscosity is shown by the temperatures (unit:  $^{\circ}\text{C}$ ) when the viscosity would become  $10^2$  and  $10^4$  poise; the devitrification temperature is shown by unit:  $^{\circ}\text{C}$ ; and the density is shown by unit:  $\text{g/cc}$ . The strain point (unit:

$^{\circ}\text{C}$ ) was measured according to the JIS R3103 method.

[0039] The acid durability is shown by the weight loss per unit area (unit:  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) after soaking in 0.1 Normal HCl at  $90^{\circ}\text{C}$  for 20 hours. It is preferable that the acid durability is below  $0.3 \text{ mg}/\text{cm}^2$ , especially below  $0.2 \text{ mg}/\text{cm}^2$ .

[0040] The BHF durability is shown by the weight loss per unit area (unit:  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) after soaking in  $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$  mixed liquid (the mixed liquid of 40 wt%  $\text{NH}_4\text{F}$  aqueous solution and 50 wt% HF aqueous solution at 9: 1 volume ratio) at  $25^{\circ}\text{C}$  for 20 minutes. It is preferable that the BHF durability is below  $0.7 \text{ mg}/\text{cm}^2$ , especially below  $0.6 \text{ mg}/\text{cm}^2$ .

[0041] The TFT performance was measured for Example 1, 2 and 10 through 12. Namely, an electrode of 10  $\mu\text{m}$  length polysilicon type TFT was prepared on the glass substrate and the leak current (unit: pA) was measured when the gate voltage was set at -5 V, source voltage at 0 V and drain voltage at +10 V. It is preferable that the leak current is below several pA level.

[0042] Example 1 through 10 show low thermal expansion coefficients of  $30\text{--}40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  and high values of strain points, more than  $630^{\circ}\text{C}$ ; thus they can sufficiently withstand high temperature treatment. The densities were less than  $2.70 \text{ g}/\text{cc}$  which is smaller than that of Corning Code 7059 ( $2.76 \text{ g}/\text{cc}$ ). Relative to chemical performance, the cloudiness is difficult to be formed by BHF and the acid resistance is also superior. The temperature equivalent to  $10^2$  poise (indicator for melting) is relatively low; thus the melting is easy. The relationship of the temperature equivalent to  $10^4$  poise

(indicator for formability) and the devitrification temperature is also good; thus it can be considered that there would be no trouble of devitrification occurring during the forming.

[0043] Furthermore, relative to TFT performance, the leak current is less than 10 pA; thus it can sufficiently withstand the high integration of TFT of the recent years.

[0044] On the other hand, in Example 11 through 13, the leak currents are in the range from ten-some to several ten pA; thus they can become problematic for increasing integration of TFT.

[0045]

Table 1

Example No.	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub> Mol %	69.0	69.0	67.0	70.0	68.0	70.2	68.4	66.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.0	11.0	13.0	10.0	12.0	12.0	11.2	12.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.0	8.0	8.0	8.0	9.0	9.8	7.1	7.0
MgO	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	3.1	4.0
CaO	0.0	2.0	2.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0
SrO	5.0	4.0	4.0	4.0	4.0	2.0	4.6	4.6
BaO	5.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.0	4.6	4.5
MgO+CaO+SrO+BaO	12.0	12.0	12.0	12.0	11.0	8.0	13.3	15.0
Thermo. Exp. Coeff.	37	37	37	37	34	30	33	39
High Temp. Viscosity								
10 <sup>2</sup> Poise	1700	1730	1720	1740	1720	1780	1650	1720
10 <sup>4</sup> Poise	1370	1360	1330	1360	1350	1370	1350	1300
Devitrification Temp.	1320	1320	1320	1350	1310	1310	1320	1290
Strain Point	670	670	660	650	650	666	675	660
Density	2.59	2.55	2.56	2.54	2.63	2.42	2.61	2.62
Acid Resistance	0.14	0.11	0.12	0.08	0.24	0.28	0.09	0.08
BHF Resistance	0.55	0.54	0.55	0.52	0.51	0.49	0.53	0.59
Leak Current	2	8						

[0046]

Table 2

Example No .	9	10	11	12	13
SiO <sub>2</sub> Mol %	65.0	71.0	69.0	69.0	69.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0	8.0	11.0	11.0	11.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.0	8.0	8.0	8.0	8.0
MgO	4.0	1.0	2.0	2.0	0.0
CaO	2.0	0.0	4.0	6.0	8.0
SrO	6.0	7.0	3.0	2.0	2.0
BaO	4.0	5.0	3.0	2.0	2.0
MgO+CaO+SrO+BaO	16.0	13.0	12.0	12.0	12.0
Thermo. Exp. Coeff.	39	40	36	35	37
High Temp. Viscosity					
10 <sup>2</sup> Poise	1700	1760	1740	1750	1760
10 <sup>4</sup> Poise	1290	1320	1350	1340	1340
Devitrification Temp.	1290	1240	1330	1300	1300
Strain Point	660	670	670	675	680
Density	2.65	2.62	2.51	2.47	2.49
Acid Resistance	0.07	0.06	0.10	0.10	0.09
BHF Resistance	0.60	0.51	0.53	0.53	0.55
Leak Current			15	30	50



[0047]

[Effect of the Invention] The glass based on the present invention can be formed by the float method. And it is difficult to become cloudy by BHF, superior in acid durability and high in thermal resistance; it possesses low thermal expansion coefficient. Therefore, it is suitable as substrate for display and as photomask. It is especially suitable as TFT type display substrate, etc. since bad effect on the TFT performance could not occur easily.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-169538

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 3/091			C 0 3 C 3/091	
G 0 2 F 1/1333	5 0 0		G 0 2 F 1/1333	5 0 0
G 0 9 F 9/30	3 1 6		G 0 9 F 9/30	3 1 6 D

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平7-311019	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)11月29日	(72) 発明者	西沢 学 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平6-296522	(72) 発明者	中尾 泰昌 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
(32) 優先日	平6(1994)11月30日	(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平7-273235		
(32) 優先日	平7(1995)10月20日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 無アルカリガラス及び液晶ディスプレイパネル

(57) 【要約】

【課題】 歪点 $\geq 640^{\circ}\text{C}$ 、熱膨張係数 $30\sim 45\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ で、BHFによる白濁なく、耐酸性もすぐれる無アルカリガラスを得る。

【解決手段】 モル%表示でSiO<sub>2</sub> 60~72、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 5~16、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 5~10未満、MgO : 0~6、CaO : 0~2.5、SrO : 1~9、BaO : 1~5からなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】モル%表示で実質的に、 $\text{SiO}_2$  : 60～72%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 5～16%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  : 5～10%未満、 $\text{MgO}$  : 0～6%、 $\text{CaO}$  : 0～2.5%、 $\text{SrO}$  : 1～9%、 $\text{BaO}$  : 1～5%、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$  : 7～18%からなる無アルカリガラス。

【請求項2】リンを実質的に含有しない請求項1の無アルカリガラス。

【請求項3】 $\text{PbO}$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を実質的に含有しない請求項1又は2の無アルカリガラス。

【請求項4】歪点が640℃以上である請求項1～3のいずれかの無アルカリガラス。

【請求項5】熱膨張係数が  $30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  ～  $45 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  である請求項1～4のいずれかの無アルカリガラス。

【請求項6】モル%表示で実質的に、 $\text{SiO}_2$  : 66～70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 9～14%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  : 6～9%、 $\text{MgO}$  : 1～5%、 $\text{SrO}$  : 2～8%、 $\text{BaO}$  : 1～5%、 $\text{MgO} + \text{SrO} + \text{BaO}$  : 9～16%からなり、リン及び  $\text{CaO}$  を実質的に含有しない請求項1～5のいずれかの無アルカリガラス。

【請求項7】歪点が650℃以上である請求項1～6のいずれかの無アルカリガラス。

【請求項8】熱膨張係数が  $30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  ～  $40 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  である請求項1～7のいずれかの無アルカリガラス。

【請求項9】請求項1～8のいずれかの無アルカリガラスをセルを形成する一対の基板のうちの少なくとも一方の基板として使用した液晶ディスプレイパネル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種ディスプレイやフォトマスク用基板ガラスとして好適な、アルカリ金属酸化物を実質上含有せずフロート成形可能な、無アルカリガラス及びそれを用いた液晶ディスプレイパネルに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、各種ディスプレイ用基板ガラス、特に表面に金属又は酸化物薄膜等を形成させるものでは、以下の特性が要求される。

【0003】(1) アルカリ金属酸化物を含有すると、アルカリ金属イオンが薄膜中に拡散して、膜特性を劣化させるため、実質的にアルカリ金属イオンを含まないこと。

(2) 薄膜形成工程で高温にさらされるので、ガラスの変形及びガラスの構造安定化に伴う収縮を最小限に抑えるため、高い歪点を有すること。

(3) 半導体形成に用いられる各種薬品に対して十分な化学耐久性を有すること。特に  $\text{SiO}_x$  や  $\text{SiN}_x$  のエ

ッチングのためのフッ酸、フッ化アンモニウム等を主成分とするバッファードフッ酸(BHF)に対して耐久性があること。

(4) 内部及び表面に欠点(泡、脈理、インクルージョン、ピット、キズ、等)をもたないこと。

【0004】従来、各種ディスプレイやフォトマスク用基板ガラスとしてコーニングコード7059ガラスが広く用いられている。しかし、このガラスにはディスプレイ用として以下に示す不十分な点があった。

【0005】(1) 歪点が593℃と低いので、ディスプレイ作製工程におけるガラスの収縮を低減するための前熱処理を、工程前に行わなければならない。

(2) 金属電極や透明導電膜(ITOなど)のエッチングに用いる塩酸等への溶出量が多く、ディスプレイ作製工程中で溶出物が再結晶するなどして、ディスプレイ作製に困難がある。

【0006】上記要求に加えて、近年、ディスプレイが大型化するに伴い次の2点が新たに要求されてきた。

【0007】(1) 上記コード7059ガラスの密度は2.76g/ccであり、さらに軽量化を図るため密度の小さいものが必要である。

(2) 上記コード7059ガラスの熱膨張係数が  $46 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  であり、ディスプレイ作製時の昇降温速度を上げ、生産効率を上げるため、さらに熱膨張係数の小さいものが必要である。

【0008】 $\text{B}_2\text{O}_3$  に関しては、特開平1-160844には $\text{B}_2\text{O}_3$ を20～23カチオン%含有するものが開示されているが、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 量が多く歪点が充分には高くない。特開昭61-281041には $\text{B}_2\text{O}_3$ を0.1～4重量%、特開平4-175242には $\text{B}_2\text{O}_3$ を0.1～5モル%、特開平4-325435には $\text{B}_2\text{O}_3$ を0～3重量%、含有するものが開示されているが、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 量が少なくBHFに対する耐久性が充分ではない。

【0009】 $\text{BaO}$  に関しては、特開平4-325434には $\text{BaO}$ を10～20重量%、特開昭63-74935には $\text{BaO}$ を10～22重量%、特開昭59-169953には $\text{BaO}$ を15～40重量%、含有するものが開示されているが、 $\text{BaO}$ が多く熱膨張係数が大きい。

【0010】 $\text{MgO}$  に関しては、特開昭61-132536には $\text{MgO}$ を6.5～12重量%、特開昭59-116147には $\text{MgO}$ を5～15重量%、特開昭60-71540には $\text{MgO}$ を5～17重量%、特開昭60-42246には $\text{MgO}$ を10～25モル%、含有するものが開示されているが、 $\text{MgO}$ を多く含有したガラスは分相がおきやすくなる。

【0011】 $\text{CaO}$  に関しては、特開昭63-176332には $\text{CaO}$ を11～25重量%、特開昭58-32038には $\text{CaO}$ を7～20モル%、特開平2-133

334にはCaOを8～15重量%、特開平3-174336にはCaOを7～12重量%、特開平6-40739にはCaOを10～12重量%、特開平5-201744にはCaOを18カチオン%以上、含有するものが開示されているが、CaOを多量に含有するため熱膨張係数が大きくなる傾向がある。

【0012】Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に関しては、特開昭61-236631にはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を22.5～35重量%、含有するものが開示されているが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量が多く塩酸等への薬品への溶出が多い。

【0013】P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に関しては、特開昭61-261232、特開昭63-11543、にはP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含有するものが開示されているが、薄膜の半導体特性を悪化させ好ましくない。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】また、640℃以上で、熱膨張係数が $30\sim45\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、密度 $2.70\text{g/cc}$ 以下のガラスは、特開平6-263473に開示されている。しかし、このガラスを常法に従って、バッチ調合、溶解、成形して作成したガラスを高精細のポリシリコンタイプのTFTに適用すると、充分に特性の良いトランジスタが得られない場合がある。

【0015】本発明の目的は、上記欠点を解決するとともに、歪点が640℃以上で、熱膨張係数、密度が小さく、BHFにより白濁をおこさず、塩酸等の薬品への耐久性も優れ、熔解・成形が容易で、フロート成形が可能な無アルカリガラスを提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、モル%表示で実質的に、SiO<sub>2</sub>:60～72%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:5～16%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:5～10%未満、MgO:0～6%、CaO:0～2.5%、SrO:1～9%、BaO:1～5%、MgO+CaO+SrO+BaO:7～18%からなる無アルカリガラスである。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の無アルカリガラスはアルカリ金属酸化物（例えばNa<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>Oなど）を実質的に含有しないものである。具体的にはアルカリ金属酸化物が総量で0.5重量%以下、より好ましくは0.2重量%以下とされる。

【0018】次に上記の通り各成分の組成範囲を限定した理由について述べる。

【0019】SiO<sub>2</sub>はその含有量が60%モル未満では、歪点が十分に上げられないとともに、化学耐久性が悪化し、熱膨張係数が増大する。72モル%超では熔解性が低下し、失透温度が上昇する。より好ましい範囲は66～70モル%である。

【0020】Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はガラスの分相性を抑制し、熱膨張係数を下げ、歪点を上げる。その含有量が5モル%未満ではこの効果があらわれず、16モル%超ではガラ

スの熔解性が悪くなる。より好ましい範囲は9～14モル%である。

【0021】B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はBHFによる白濁発生を防止し、高温での粘性を高くさせずに熱膨張係数と密度の低下を達成できる。その含有量が5モル%未満ではBHF性が悪化し、10モル%以上では耐酸性が悪くなる。より好ましい範囲は6～9モル%である。

【0022】MgOは必須成分ではないが、アルカリ土類金属酸化物のうちでは熱膨張係数を低くし、かつ歪点が低下しないため含有することができる。その含有量が6モル%超ではBHFによる白濁やガラスの分相が生じやすくなる。より好ましい範囲は1～5モル%である。

【0023】CaOは必須成分ではないが含有することによりガラスの熔解性を向上させる。その含有量が2.5モル%超では高精細ポリシリコンTFTの特性を悪化させるおそれがある。

【0024】近年、液晶表示装置としてすでに商品化されているアモルファスシリコンタイプのTFTを使用したものに対して、ポリシリコンタイプのTFTが提案され、使用されてきている。ポリシリコンタイプのTFTは、(1)トランジスタの易動度を上げうるので、1画素あたりの制御時間が短くない、LCDの高精細化が可能になる、(2)画面周辺に駆動用ICを実装することが可能になる、などの利点がある反面、作製工程での強い熱処理（例えば、500～600℃×数時間）が必要になる。このような高温では、ガラス中の不純物がTFTに拡散して、リーク電流が増大、TFT特性を悪化させ、高精細のTFT作製を難しくするおそれがある。

【0025】このような不純物でもっとも問題視されるのは、CaOの原料として使用される石灰石中のリンである。したがって、本発明の無アルカリガラス中に、リンは実質的に含まれないことが望ましい。ガラス中のリンを減らすためには、リン不純物の少ない高純度原料を用いる方法も考えられるが、コスト的に不利がある。

【0026】本発明では、CaOの含有量を2.5モル%以下にしたので、TFT特性を悪化させることがなく、液晶表示パネル用として優れた特性のガラス基板が得られる。CaOのより好ましい範囲は1.5モル%以下であり、特に好ましくは、実質的に含有されない。

【0027】SrOはガラスの分相を抑制し、BHFによる白濁に対し比較的有效な成分であるため、1モル%以上含有される。その含有量が9モル%超では熱膨張係数が増大する。より好ましい範囲は2～8モル%である。

【0028】BaOはガラスの分相を抑制し、熔解性を向上させ、失透温度を抑制する効果があるため本発明では必須とする。その含有量が5モル%超では熱膨張係数が増大し、耐酸性等の化学耐久性も劣化する。

【0029】MgO+CaO+SrO+BaOは、その含量が7モル%未満では熔解を困難にさせる。18モル

%超では密度が大きくなる。より好ましい範囲は9～16モル%である。

【0030】本発明では、リンはTF T特性を悪化させるおそれがあるため、実質的に含有しないことが好ましい。

【0031】本発明のガラスは上記成分以外にガラスの溶解性、清澄性、成形性を改善するため、ZnO、SO<sub>3</sub>、F、Clを総量で5モル%以下添加できる。

【0032】また、PbO、As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含むとガラスカレットの処理に工数を多く必要とするので不純物等として不可避免的に混入すものを除き含有しないことが好ましい。

【0033】かくして、本発明のより好ましいガラスの組成は、モル%表示で実質的に、SiO<sub>2</sub>:66～70%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:9～14%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:6～9%、MgO:1～5%、SrO:2～8%、BaO:1～5%、MgO+SrO+BaO:9～16%からなり、リン及びCaOを実質的に含有しないものである。

【0034】本発明のガラスは、歪点が640℃以上であることが好ましく、より好ましくは650℃以上である。また、熱膨張係数が $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ～ $45 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、より好ましくは $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ～ $40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ である。さらに、密度2.70g/cc以下であることが好ましく、より好ましくは2.65g/cc以下である。

【0035】本発明のガラスは、例えば次のような方法で製造できる。すなわち、通常使用される各成分の原料を目標成分になるように調合し、これを熔解炉に連続的に投入し、1500～1600℃に加熱して熔融する。この熔融ガラスをフロート法により所定の板厚に成形し、徐冷後切断する。

【0036】

【実施例】各成分の原料を目標組成になるように調合し、白金坩堝を用いて1500～1600℃の温度で熔解した。熔解にあたっては、白金スターを用い攪拌しガラスの均質化を行った。次いで熔解ガラスを流し出し、板状に成形後徐冷した。

【0037】表1～2には、こうして得られたガラス組成と熱膨張係数、高温粘度、失透温度、歪点、密度、耐酸性、耐BHF性、リーク電流(TF T特性)を示す。例1～10は実施例、例11～13は比較例である。

【0038】熱膨張係数は単位: $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ で示し、高温粘度は粘度が $10^2$ 、 $10^4$ ポイズとなる温度(単位:℃)で示し、失透温度は単位:℃で示し、密度は単位:g/ccで示した。歪点(単位:℃)はJIS R3103に従って測定した。

【0039】耐酸性は、90℃の0.1規定のHCl中に20時間浸漬後の単位面積あたりの重量減少量(単位:mg/cm<sup>2</sup>)で示した。耐酸性は0.3mg/cm<sup>2</sup>以下、特に0.2mg/cm<sup>2</sup>以下、であることが好ましい。

【0040】耐BHF性は、NH<sub>4</sub>F/HF混液(40重量%NH<sub>4</sub>F水溶液と50重量%HF水溶液とを体積比で9:1に混合した液)中に25℃で20分浸漬後の単位面積あたりの重量減少量(単位:mg/cm<sup>2</sup>)で示した。耐BHF性は0.7mg/cm<sup>2</sup>以下、特に0.6mg/cm<sup>2</sup>以下、であることが好ましい。

【0041】TF T特性は、例1、2、10～12について、測定した。すなわち、電極長さ10μmのポリシリコンタイプTF Tをガラス基板上に作成し、ゲート電圧を-5V、ソース電圧を0V、ドレイン電圧を+10Vとしたときのリーク電流(単位:pA)を測定した。リーク電流は数pA程度以下であることが好ましい。

【0042】例1～10のガラスは、熱膨張係数は30～40×10<sup>-7</sup>/℃の低い値を示し、歪点は630℃以上と高い値を示し、高温での熱処理に充分耐えられる。密度も2.70g/cc未満で従来のコーニングコード7059ガラスの2.76g/ccより小さい。化学的特性に関してもBHFにより白濁を生じにくく、耐酸性にも優れる。熔解の目安となる $10^2$ ポイズに相当する温度も比較的低温で熔解が容易であり、成形性の目安となる $10^4$ ポイズに相当する温度と失透温度の関係も良好で、成形時に失透が生成するなどのトラブルがないと考えられる。

【0043】さらに、TF T特性については、リーク電流が10pA未満であり、近年のTF Tの高集積化にも充分に耐えられる。

【0044】一方、例11～13は、リーク電流が十数～数十pA程度になっており、TF Tが高集積化するに従って、問題となりうる。

【0045】

【表1】

例番号	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub> モル%	69.0	69.0	67.0	70.0	68.0	70.2	68.4	66.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.0	11.0	13.0	10.0	12.0	12.0	11.2	12.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.0	8.0	8.0	8.0	9.0	9.8	7.1	7.0
MgO	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	3.1	4.0
CaO	0.0	2.0	2.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0
SrO	5.0	4.0	4.0	4.0	4.0	2.0	4.6	4.5
BaO	5.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.0	4.6	4.5
MgO+CaO+SrO+BaO	12.0	12.0	12.0	12.0	11.0	8.0	13.3	15.0
熱膨張係数	37	37	37	37	34	30	33	39
高温粘度								
10 <sup>2</sup> ポイズ	1700	1730	1720	1740	1720	1780	1650	1720
10 <sup>4</sup> ポイズ	1370	1360	1330	1360	1350	1370	1350	1300
失透温度	1320	1320	1320	1350	1310	1310	1320	1290
歪点	670	670	660	650	650	665	675	650
密度	2.59	2.55	2.56	2.54	2.53	2.42	2.61	2.62
耐酸性	0.14	0.11	0.12	0.08	0.24	0.28	0.09	0.08
耐BHF性	0.55	0.54	0.55	0.52	0.51	0.49	0.53	0.59
リーク電流	2	8						

【0046】

【表2】

例番号	9	10	11	12	13
SiO <sub>2</sub> モル%	65.0	71.0	69.0	69.0	69.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.0	8.0	11.0	11.0	11.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.0	8.0	8.0	8.0	8.0
MgO	4.0	1.0	2.0	2.0	0.0
CaO	2.0	0.0	4.0	6.0	8.0
SrO	6.0	7.0	3.0	2.0	2.0
BaO	4.0	5.0	3.0	2.0	2.0
MgO+CaO+SrO+BaO	16.0	13.0	12.0	12.0	12.0
熱膨張係数	39	40	36	35	37
高温粘度					
10 <sup>2</sup> ポイズ	1700	1760	1740	1750	1760
10 <sup>4</sup> ポイズ	1290	1320	1350	1340	1340
失透温度	1290	1240	1330	1300	1300
歪点	660	670	670	675	680
密度	2.65	2.62	2.51	2.47	2.49
耐酸性	0.07	0.06	0.10	0.10	0.09
耐BHF性	0.60	0.51	0.53	0.53	0.55
リーク電流			15	30	50

【0047】

【発明の効果】本発明によるガラスは、フロート法による成形が可能である。また、BHFによる白濁が生じにくく、耐酸性に優れ、耐熱性が高く、低い熱膨張係数を有するのでディスプレイ用基板、フォトマスク基板として適する。特に、TFT特性に悪影響を与えにくいので、TFTタイプのディスプレイ基板等に好適である。

【0048】